



*STW*

**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q77621

Yoshio TADAKUMA

Appln. No.: 10/669,658

Group Art Unit: 1765

Confirmation No.: 5207

Examiner: Felisa Carla Hiteshew

Filed: September 25, 2003

For: **METHOD OF PRODUCING A CRYSTALLINE ITO DISPERSED SOLUTION**

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

---

Abraham J. Rosner  
Registration No. 33,276

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE  
**23373**  
CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2002-285871

Date: February 1, 2005

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 2002年 9月30日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-285871  
Application Number:  
[JP2002-285871]

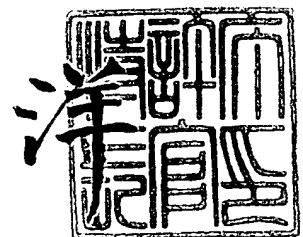
出願人 富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
SECURITY DOCUMENT

2005年 1月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



**【書類名】** 特許願

**【整理番号】** PF02312592

**【提出日】** 平成14年 9月30日

**【あて先】** 特許庁長官 太田 信一郎 殿

**【国際特許分類】** C01G 19/00  
G02F 1/1343  
H01B 1/08

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

**【氏名】** 多田隈 芳夫

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000005201

**【氏名又は名称】** 富士写真フイルム株式会社

**【代理人】**

**【識別番号】** 100076439

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 飯田 敏三

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 016458

**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1

**【物件名】** 要約書 1

**【包括委任状番号】** 9800119

**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 結晶性 ITO 分散液の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶性 ITO 分散液の製造方法であって、(a) インジウム化合物およびスズ化合物の混合水溶液と塩基性水溶液とを反応させゲルを生成する工程、(b) 前記生成ゲルから溶媒置換により水分を取り除き有機溶媒中に分散させる工程、および(c) 前記生成分散物を加熱処理する工程を含むことを特徴とする結晶性 ITO 分散液の製造方法。

【請求項 2】 前記(b)工程の有機溶媒としてアルコール類を用いることを特徴とする請求項 1 記載の分散液の製造方法。

【請求項 3】 前記(c)工程で、加熱処理が 150℃～300℃で行われることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の分散液の製造方法。

【請求項 4】 前記(c)工程で、加熱処理が高温高压下で行われることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の分散液の製造方法。

【請求項 5】 前記の得られる分散液中の ITO ナノ粒子の平均粒径が 1～20 nm であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の分散液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、結晶性 ITO 分散液の製造方法に関する。本発明により得られた結晶性 ITO 分散液は、タッチパネル、液晶表示素子、プラズマディスプレイ素子、エレクトロルミネッセンス素子等の電極または帯電防止膜、電磁波遮断膜等に使用される透明導電膜に、さらには他のセラミック材料分野等にも用いることが出来る。

【0002】

【従来の技術】

近年、ディスプレイとして液晶ディスプレイやエレクトロルミネッセンスディスプレイ等が多く用いられている。これらのディスプレイには表示素子および駆

動回路部分に透明電極を用いるが、透明導電膜は抵抗値が小さく透明性が良いITOが適している。ITO薄膜を形成する方法として、スパッタリング法、蒸着法またはイオンビーム法により基板上に蒸着する方法がある。これらの方法は真空装置のような高価な設備が必要になるため製造コストが上昇する。さらに真空中で製造されるために製造可能な薄膜の大きさが制限され、大面積の加工ができない。

#### 【0003】

前記欠点を解決するためにITO薄膜を形成する他の方法として塗布液を用いた塗布法による成膜法が検討されている。この方法は、基板の大きさに制約を受けず、かつ特殊な製膜装置を必要としないという利点があり、工業的にも有望な方法である。

#### 【0004】

塗布法は、ITO前駆体分散液を塗布した後に乾燥過程を経て焼成することによりITO膜を形成する方法と、結晶性または非晶質ITOを溶媒中に分散させ塗布した後に乾燥工程を経てITO膜を形成する方法の二つに大別される。後者は場合によっては焼成過程を経て抵抗率を低下させたり、膜強度を向上させることもできる。

#### 【0005】

ITO前駆体としては、インジウム化合物とスズ化合物の混合溶液を加水分解することにより得られるゲルを用いる場合が多い。

#### 【0006】

インジウムまたはスズ化合物としては、アルコキシド、ハロゲン化物、無機酸塩、有機酸塩等がある。これらの化合物を必要に応じて錯化剤のもとで適当な溶媒中に溶解させ、水を添加して加水分解することによりゲルを得る。左記ゲルは非晶質の水酸化物であり、これを結晶性のインジウム-スズ複合酸化物であるITO薄膜にするためには、塗布、乾燥後200～300℃以上の焼成工程を経なければならない。こうして得られたITOは、一般に粒径が粗く、また不揃いであるため、均一な膜は得がたく、特に均一微細性を要求される分野への適用については問題があった。また、ITO前駆体である水酸化物は、焼成過程において

水分子を放出するため体積の減少を伴う。この体積減少は、薄膜内に歪を生じさせクラックの原因となり厚膜化できない等の問題があった。

#### 【0007】

一方、焼成時の体積減少が少ない結晶性ITO分散液としては、物理化学的高温プロセスを用いて調製したITO微粒子を有機樹脂と溶媒中に分散させたインクがある。しかしながら、このような方法で調製したITO微粒子は一般的に二次凝集体を形成するために、塗布、焼成して作製した薄膜の表面の平滑性は悪くヘイズ等の原因となり光透過率が低下する。

#### 【0008】

溶液中での結晶性金属酸化物の調製法として、金属化合物を加水分解した後にオートクレーブを用いて水熱処理する方法がある。特許文献1には塩化第二スズと三塩化アンチモン混合溶液に重炭酸アンモニウム水溶液を添加することにより生じたSbとSnの共沈ゲルを、水熱処理することにより結晶質酸化スズ・アンチモンゾルを製造する方法が開示されている。この方法は、調製過程の全てが水溶液中で行われており、同製法で塩化第二スズと三塩化インジウムを用いてITOの調製を試みても、生成されるのはインジウムとスズの混合水酸化物である。

#### 【0009】

また、前記金属化合物として金属アルコキシドを用いた例が多数報告されている。このようなアルコール/水混合溶媒中でありかつアルコール含有率が非常に高い場合であっても、オートクレーブを用いた加熱処理により得られる生成物は金属種により異なる。インジウムアルコキシドとスズアルコキシドを用いた場合、生成されるものはインジウムとスズの混合水酸化物である。

#### 【0010】

また、特許文献2にはインジウムとスズの混合水酸化物を有機溶媒中にコロイド状態に分散させ、共沸蒸留した後に乾燥・仮焼することでITO粉末を製造する方法が開示されている。しかしながら、この方法は、結晶性ITO分散液の製造を目的とする本発明に供するものではない。

#### 【0011】

##### 【特許文献1】

特公平5-86605号公報（第2～5頁、第1～4表）

【特許文献2】

特許第2679008号公報（第2～4頁、第1図）

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

これらの従来技術の状況と課題に鑑みて、本発明は、従来の金属酸化物製造方法では調製することができなかつた結晶性ITO分散液の製造方法を提供することを目的とした。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、インジウムスズ混合水酸化物ゲルを有機溶媒中で加熱処理することによって、上記の目的を達成しうることを見出して本発明に到達した。

【0014】

すなわち、本発明によれば、以下の手段が提供される。

(1) 結晶性ITO分散液の製造方法であつて、(a) インジウム化合物およびスズ化合物の混合水溶液と塩基性水溶液とを反応させゲルを生成する工程、(b) 前記生成ゲルから溶媒置換により水分を取り除き有機溶媒中に分散させる工程、および(c) 前記生成分散物を加熱処理する工程を含むことを特徴とする結晶性ITO分散液の製造方法。

(2) 前記(b)工程の有機溶媒としてアルコール類を用いることを特徴とする前記(1)項記載の分散液の製造方法。

(3) 前記(c)工程で、加熱処理が150℃～300℃で行われることを特徴とする前記(1)または(2)項記載の分散液の製造方法。

(4) 前記(c)工程で、加熱処理が高温高圧下で行われることを特徴とする前記(1)または(2)項記載の分散液の製造方法。

(5) 前記の得られる分散液中のITOナノ粒子の平均粒径が1～20nmであることを特徴とする前記(1)～(4)項のいずれか1項に記載の分散液の製造方法。

## 【0015】

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明の結晶性ITO分散液の製造方法について更に詳述する。

## 【0016】

本発明で得られるITO分散液中の微粒子の粒径は、平均で通常1～20nmであるが、好ましくは1～10nmであり、単分散粒子が好ましい。本発明でいうところの単分散粒子とは、粒径分布の変動係数が好ましくは30%以下、より好ましくは20%以下、もっと好ましくは10%以下である。本発明により得られる結晶性ITO分散液中のITO粒子濃度は、好ましくは1～20質量%、さらに好ましくは5～10質量%である。

## 【0017】

本発明では、先ず第一にインジウム化合物とスズ化合物の混合水溶液と塩基性水溶液とを反応させゲルを得る。本発明に用いるインジウム化合物として、三塩化インジウムおよびその水和物等を、スズ化合物としては四塩化スズ、四硫酸スズおよびそれらの水和物を例示することができる。また塩基性水溶液としてアルカリ金属（例えば、カリウム、ナトリウム）の水酸化物もしくは重炭酸塩、重炭酸アンモニウム等の塩基の水溶液を例示することができる。しかし、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0018】

ゲル生成反応時の薬品の添加は、塩基性水溶液を激しく攪拌しながらインジウム化合物とスズ化合物の混合水溶液を滴下する。滴下速度が速過ぎるとゲルが高粘化し、攪拌の回転数低下が生じ不均一組成なゲルしか得られないため、滴下速度は20ml/分以下が好ましく、5ml/分以下がさらに好ましい。また、ゲル生成反応時の温度は常温でよく、特に加熱、冷却等の操作を行う必要はない。反応時間は特に制限されないが、通常0.5～2時間である。

## 【0019】

インジウム化合物とスズ化合物の混合モル比 $S_n/I_n$ は0.3以下となるように調整することが好ましい。 $S_n/I_n$ モル比が大きすぎると結晶性ITOを単独の組成物として得ることが困難となり、不均一組成のゲルが生じてしまう場



合がある。上記の混合モル比  $S_n / I_n$  は ITO の性能の点で 0.05 以上が好ましい。

また、前記塩基の使用量は、特に制限はないが、ゲル生成反応の反応終了時の液 pH が 6 以上となる量を使用することが好ましい。

#### 【0020】

通常、このようにして調製したゲル中の不要な塩は、遠心分離法、電気透析法、限外ろ過法などの脱塩法により除去する。残存不純物に関しては、結晶性 ITO の製造上または用途上少ないことが好ましい。但し、重炭酸アンモニウムを使用してゲルを製造した場合に限り、アンモニアのみはゲル中に残存していても差し支えない。

#### 【0021】

前記脱塩（洗浄）後のゲルは、次いで有機溶媒が添加され加熱することにより溶媒置換に供される。溶媒置換は、ゲルを十分に加熱して沸点の低い水から蒸発させることにより行われる。この場合、水分の蒸発を促進させるために減圧してもかまわない。この処理により水分を含まないゾルを得ることができる。

#### 【0022】

加熱はオイルバス、マントルヒーター、マイクロ波等を用いて行うことができるが、効率的に水分を除去するためには、混合した溶媒の中の最も高い沸点に到達できるように温度設定することが好ましい。溶媒置換に供せられる時間は特に制限されず、水分除去を十分に行うための時間とすることができる。

#### 【0023】

溶媒置換に際して酢酸を添加することによりゾルを安定化することができる。酢酸の添加量は、ゾルを構成する金属のモル数に対して、0.5～10 倍モルであることが好ましく、1～3 倍モルであることがより好ましい。

#### 【0024】

有機溶媒の種類としては特に限定はないが、アルコール類が好ましい。アルコールの種類としては、沸点が 120℃ 以上のものが好ましく、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、シクロヘキサノール、 $\alpha$ -テルピネオール、2-フェノキシエタノールが好ましいが、2-エトキシエタノール、シクロヘキサ

ノールが特に好ましい。またこれらのアルコールを二種類以上併用してもよい。

#### 【0025】

溶媒置換によりアルコール中に分散されたゾルは、適宜濃度を調整した後に、加熱処理に供される。ここで言う加熱処理とは、前記溶媒置換において水分を取り除いた後にその状態でしばらくの間加熱を続ける処理、もしくは例えばオートクレーブ等の容器に移しかえて高温高圧下（なお、圧力は用いる溶媒と加熱温度によって適宜定まる。）で処理する工程を意味する。前者の場合は、150℃以上の沸点をもつアルコール、例えば2-フェノキシエタノール、中で加熱処理が行われる場合に有効である。一方、後者の場合は、沸点が150℃よりも低いアルコール、例えば2-エトキシエタノール、中で加熱処理が行われる場合に有効である。また、後者の場合は、溶液濃度を高くしすぎると高温高圧下での加熱処理中に沈殿物を生じてしまうため、溶液中の金属の濃度としては5質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましい。この場合、最終的な溶液濃度は、加熱処理後に限外ろ過やロータリーエバポレータ等により濃縮することで調整が可能である。

#### 【0026】

加熱処理の温度は低すぎると結晶化が起こらず、高すぎると粒子の凝集が促進され沈殿物が生じるため150～300℃が好ましく、180～250℃がより好ましい。加熱処理時間は特に制限されないが、通常1～10時間である。

#### 【0027】

本発明の方法で得られる結晶性ITO分散液は、好ましくは、Sn/I n比が0.3以下でSnおよびI nが固溶する粒径20nm以下の分散液である。従ってその用途は、透明導電材料として非常に有益である。

#### 【0028】

例えば、透明導電性材料としては、タッチパネル、液晶表示素子、プラズマディスプレイ素子、エレクトロルミネッセンス素子等の電極または帯電防止膜、電磁波遮断膜等に利用することができる。

#### 【0029】

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

### 【0030】

#### 実施例 1

三塩化インジウム・無水物 23.3 g を 100 ml の水で溶解して三塩化インジウム水溶液を調製した。この水溶液に四塩化スズ・五水和物 4.1 g を添加し溶解させることにより、塩化インジウムと塩化スズの混合溶液を調製した（溶液 A）。重炭酸アンモニウム 45.3 g を 344 ml の水で溶解し重炭酸アンモニウム水溶液を調製した（溶液 B）。室温で溶液 A 全量を溶液 B に攪拌しながら一時間かけて徐々に添加し、添加終了後も一時間攪拌を続けた。こうして得たインジウムとスズの共沈ゲルを限外ろ過で電気伝導度が  $10 \mu\text{S}/\text{cm}$  以下になるまで繰り返して精製し、100 ml のゲルを得た（溶液 C）。ガラス製三口フラスコに均一に攪拌した溶液 C を 10 ml 入れ、2-エトキシエタノール 120 ml、シクロヘキサノール 120 ml および酢酸 6 ml を加えよく攪拌しながらオイルバスで加熱して水分およびエトキシエタノールを留去した。冷却後シクロヘキサノールを追加して 80 ml とした後にオートクレーブを用いて  $200^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱処理した。得られた分散液は黄色味をおびた透明溶液で、これを乾燥させて XRD 観察するとブロードな回折パターンであったが、結晶性酸化インジウム型 ITO と同定された。また、スズ化合物に由来する回折ピークは見られなかった。TEM 観察によると平均粒子サイズは 3.8 nm で単分散（変動係数 18%）であった。さらに、この分散液を常温で 2 ヶ月静置したところ、沈殿物は全く認められず、分散状態を維持したままであった。

### 【0031】

#### 比較例 1

実施例 1 においてオートクレーブを用いた加熱工程を施さなかったものは、XRD 観察において回折ピークが全く認められなかった。ESCA による解析の結果、生成物はスズとインジウムの水酸化物であった。

## 【0032】

## 比較例 2

実施例 1 において調製した溶液 C を良く攪拌しながら 10 ml サンプリングしたものに水を加えて 80 ml とした後、オートクレーブを用いて 200℃ で 30 分間加熱処理した。得られた懸濁液を乾燥させて XRD 観察すると、シャープな回折パターンであり水酸化インジウムと同定された。

## 【0033】

## 実施例 2

実施例 1 において調製した溶液 C を良く攪拌しながら 10 ml サンプリングしたものをガラス製三口フラスコ入れ、さらに 2-エトキシエタノール 120 ml、2-フェノキシエタノール 120 ml および酢酸 6 ml を加えよく攪拌しながらオイルバスで加熱して水分およびエトキシエタノールを留去した。次いで溶液の温度を 200℃ に保ったまま常圧で 2 時間攪拌しながら反応させた。得られた透明溶液を乾燥させて XRD 観察を行った結果、ブロードな回折パターンであったが、結晶性酸化インジウム型と同定された。また、スズ化合物に由来する回折ピークは見られなかった。TEM 観察によると平均粒子サイズは 3.5 nm で単分散 (変動係数 19%) であった。さらに、この分散液を常温で 2 ヶ月静置したところ、沈殿物は全く認められず、分散状態を維持したままであった。

## 【0034】

分散液調製法の違いにより生成した粒子の XRD 回折ピーク及び ESCA による解析の結果を表 1 にまとめた。

## 【0035】

【表 1】

表 1

試料	加熱工程溶媒	加熱工程温度	XRD 回折ピーク	ESCA
実施例 1	シクロヘキサノール	オートクレーブ 200℃	酸化インジウム型	酸化物
比較例 1	加熱工程なし	—	ピークなし	水酸化物
比較例 2	水	オートクレーブ 200℃	水酸化インジウム	水酸化物
実施例 2	2-フェノキシエタノール	常圧で加熱 200℃	酸化インジウム型	酸化物

## 【0036】

## 試験例 1

実施例 1 において調製した結晶性 ITO 分散液を濃度調整して 10 質量%とした。この分散液を 0.2 ml 取り出し、25 mm 角のガラス基盤上に滴下してスピコートにより薄膜を得た。スピコートの回転数は 1500 rpm で、20 秒間回転させた後、150℃で 30 分間乾燥させ、表面状態と波長 550 nm における光透過率を観察した。こうして得られた ITO 薄膜の塗布量は金属 In に換算して  $0.81 \text{ g/m}^2$  であった。薄膜の表面状態および光透過率を表 2 にまとめた。

## 【0037】

## 試験例 2

比較例 1 において調製した非晶質水酸化インジウムスズ分散液を濃度調整して 10 質量%とした。この分散液を 0.2 ml 取り出し、25 mm 角のガラス基盤上に滴下してスピコートにより薄膜を得た。スピコートの回転数は 1500 rpm で、20 秒間回転させた後、150℃で 30 分間乾燥させ、表面状態と波長 550 nm における光透過率を観察した。こうして得られた ITO 薄膜の塗布量は金属 In に換算して  $0.79 \text{ g/m}^2$  であり実施例 3 で得られた薄膜とはほぼ同等な塗布量であった。薄膜の表面状態および光透過率を表 2 にまとめた。

## 【0038】

## 【表 2】

表 2

試料	乾燥後の表面状態	光透過率 (550 nm)
試験例 1	クラックは認められず	97%
試験例 2	クラック多数存在	65%

## 【0039】

## 【発明の効果】

本発明によれば、従来の金属酸化物製造方法では調製できなかった安定な結晶性 ITO 分散液を調製することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の金属酸化物製造方法では調製することができなかった結晶性 ITO 分散液の製造方法を提供すること。

【解決手段】 (a) インジウム化合物およびスズ化合物の混合水溶液と塩基性水溶液とを反応させゲルを生成する工程、(b) 前記生成ゲルから溶媒置換により水分を取り除き有機溶媒中に分散させる工程、および(c) 前記生成分散物を加熱処理する工程を含んでなる、結晶性 ITO 分散液の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2002-285871

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏名	富士写真フイルム株式会社